

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 01-298003

(43)Date of publication of application : 01.12.1989

(51)Int.Cl.

C01B 13/11

(21)Application number : 63-128512

(71)Applicant : CHLORINE ENG CORP LTD  
NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing : 27.05.1988

(72)Inventor : MATSUOKA TERUMI  
OGA TAKAHIRO**(54) METHOD FOR GENERATING OZONE****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To prevent a decrease in the concn. of generated O<sub>3</sub> with time and to stably obtain high-concentrated O<sub>3</sub> by using high-purity oxygen mixed with a trace amt. of high-purity nitrogen as the raw material to generate O<sub>3</sub>.

**CONSTITUTION:** The high-purity oxygen mixed with about 50-20,000ppm or preferably 100-5000ppm high-purity nitrogen is used as the raw material to generate O<sub>3</sub>. By this method, high-purity oxygen used in the production process of a semiconductor can be used as the raw material, and a decrease in the concn. of generated O<sub>3</sub> with time can be prevented without exercising evil influence due to a decrease in the oxygen purity on a semiconductor device. Namely, a decrease in O<sub>3</sub> concn. caused in the initial operation of an ozonizer is prevented by this simple method, and the ozonizer can be stably operated.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2587860号

(45) 発行日 平成9年(1997) 3月5日

(24) 登録日 平成8年(1996) 12月5日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 13/11

C 0 1 B 13/11

L

請求項の数 3 (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願昭63-128512

(22) 出願日 昭和63年(1988) 5月27日

(65) 公開番号 特開平1-298003

(43) 公開日 平成1年(1989) 12月1日

(73) 特許権者 999999999

クロリンエンジニアズ株式会社

東京都江東区深川2丁目6番11号 富岡  
橋ビル

(73) 特許権者 999999999

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72) 発明者 松岡 輝美

岡山県岡山市当新田27-13

(72) 発明者 大賀 隆裕

岡山県都窪郡山手村西郡897-5

(74) 代理人 弁理士 米澤 明

審査官 平塚 政宏

(56) 参考文献 特公 平6-21010 (J P, B 2)

(54) 【発明の名称】 オゾン発生方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高純度酸素を原料としたオゾン発生方法において、金属酸化物層を表面に形成した電極を有する放電によるオゾン発生装置に、高純度酸素を、その含有量が0.01%~0.5容量%となるように混合した気体を供給してオゾン発生を行うことを特徴とするオゾン発生方法。

【請求項2】 高純度酸素が酸素純度99.99容量%以上であることを特徴とする請求項1記載のオゾン発生方法。

【請求項3】 半導体基板からの有機物の除去に使用するためのオゾン発生方法であることを特徴とする請求項1または2記載のオゾン発生方法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、半導体装置の製造工程などで使用される高

2

純度酸素を原料としたオゾン発生方法に関する。

(従来技術)

半導体装置の製造工程ではウエハに付着した有機物の洗浄やレジストのアッシングを過酸化水素水や硫酸などの液体によって行っていたが、液体を使用する湿式処理は廃液の処理に手数がかかり、また液体中に含まれる不純物が悪影響を及ぼすという問題点があるので、紫外線、酸素プラズマあるいはオゾンによる処理が液体を用いる湿式処理に代わり、多く採用されるようになってい

る。なかでも、オゾンは酸素プラズマでみられる高エネルギーの電子やイオンによっておこる半導体装置への損傷を及ぼすことがないので、集積度が高まった半導体装置の製造において有望視されている。

オゾンは、空気または酸素を原料として、放電または

紫外線の照射によって製造したり、電気分解により製造している。

とりわけ半導体製造工程では、高濃度で半導体装置の製造に悪影響を及ぼす物質を含まないオゾンが求められているので、半導体製造用の極めて純度が高い酸素を原料ガスに使用して放電によって製造している。

半導体製造工程で使用する放電によるオゾン発生装置にはオゾン生成反応中にオゾン発生装置の電極表面から金属あるいは金属酸化物の粒子などが生成せず、また小型の発生効率が高いオゾン発生装置が用いられている。

電極から発生する金属あるいは金属酸化物の生成を防止する手段にはいくつかの方法が知られているが、特にオゾン発生電極の表面にグレーズコート層、アルミナまたは石英等の被覆からなる誘電体を形成したオゾン発生装置が小型でオゾン発生効率が高く、電極から金属や酸化物などの粒子の発生が少ないという特徴を有しているので、半導体の製造工程ではこのような金属酸化物を電極表面に形成したオゾン発生装置が用いられている。

(発明が解決しようとする問題点)

ところが、金属酸化物の誘電体層を電極表面に形成したオゾン発生装置に原料ガスとして半導体製造工程において常用されている酸素濃度が99.99容量%以上である高純度酸素を供給すると、時間の経過と共に生成するオゾン濃度の低下がおこり、オゾン発生装置の運転の停止後に再び運転を行っても発生するオゾン濃度は回復することはないという問題が生じることが明かとなった。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、金属酸化物層を電極表面に形成した放電によるオゾン発生装置においておこる発生オゾン濃度の経時的な低下の原因を鋭意検討した結果、オゾン濃度の経時的な低下には原料ガスとして供給する酸素の純度が大きな影響することを見いだした。

半導体装置の製造工程では、一般に純度が99.99容量%以上、露点が-70℃以下の半導体グレードと称する高純度酸素が利用されているが、こうした濃度の高純度酸素を金属酸化物層を電極表面に形成したオゾン発生装置に供給すると経時的なオゾン濃度の低下が生じるのに対して、通常のJIS規格品として市販されている窒素ガスを原料として使用するとオゾン濃度の低下は起こらないことが明らかとなった。

ところが、半導体装置の製造工程においてオゾン濃度の低下を防止するために通常のJIS規格品の使用も考えられるが、純度の低い酸素は製造する半導体装置に悪影響を及ぼすおそれがあるので発生するオゾン濃度の低下を防止するために通常のJIS規格品の酸素を使用することはできない。

そこで、本発明者らは半導体製造工程において高純度酸素と同様に使用されている高純度窒素の微量を高純度酸素に混合することによって、酸素の純度の低下による半導体装置への悪影響を及ぼすことなく、発生するオゾ

ン濃度の経時的な低下を防止することを提案するものである。

高純度酸素に混合する気体は高純度窒素以外にもアルゴン、ヘリウム、二酸化炭素、オゾン処理装置からの排出気体あるいは雰囲気中の空気などを混合することにより同様の効果を奏することができるが、アルゴンあるいはヘリウムでは高純度酸素のみの場合に比して濃度の回復の程度が充分でなく、オゾン処理装置からの排出気体は各種の不純物が含まれており、また雰囲気中の空気には高純度窒素と同様の効果が得られるが、雰囲気中の空気は半導体装置の製造用のクリーンルームと言えども水分や塵埃等の不純物の点からは半導体装置の製造工程に使用するためには充分ではないので半導体装置の製造工程に供給されている高純度窒素を利用することが好ましい。

高純度酸素に添加する高純度窒素の量を増加させていくと発生するオゾン濃度の経時的な低下は生じないものの、第1図に示すように窒素の量が増加すると発生するオゾン濃度の低下が生じるので、窒素の混合割合は50ppmないしは20,000ppm程度、好ましくは100ppmないし5,000ppmとするのが良い。

従来から放電によるオゾン発生方法において、酸素を原料とした場合には処理工程で使用した後の酸素以外の気体が混入した排気体を循環したり、空気を混合することが酸素の有効利用とオゾンの発生効率を高めるために行われていることを本発明者らもよく承知しているが、本発明で対象としている原料ガスの酸素純度は、半導体用の極めて高純度のものであり、添加する高純度窒素の量も従来から知られている窒素あるいは空気の添加量に比して微量である。従って、本発明の技術はこのような従来から知られているオゾンの発生方法とは別異のものであると思料される。

(作用)

上記したように半導体装置の製造工程において使用されている高純度酸素に微量の高純度窒素を添加するというきわめて簡単な方法によって、オゾン発生装置の運転初期に生じる経時的なオゾン濃度の低下を防止し、安定した運転を実現することができる。

(実施例)

以下に本発明の実施例を示し、更に詳細に本発明を説明する。

#### 実施例 1

シリカ、酸化硼素、アルミナ等を主成分としたグレーズコート層を電極表面に形成した日本特殊陶業(株)製の商品名セラミックソナイザーOC-70Fのオゾン発生装置2台を一方のオゾン発生装置の発生ガスを他方の原料ガスとして供給するように直列に結合し、5℃の冷却水でオゾン発生装置を冷却しつつ99.995%の半導体グレードの高純度酸素(製鉄化学工業株式会社製ZERO-Uグレード)を2L/分の流量で供給し、99.999%の半導体グレ

5

ードの高純度窒素（製鉄化学工業株式会社製ZERO-Uグレード）を2mL/分の流量で添加したところ、82,000ppmのオゾンが安定して得られた。

#### 実施例 2

添加する窒素の量を20mL/分の流量とした以外は実施例 1 と同様の方法でオゾン発生を行ってところ、発生するオゾン濃度は71,000ppmであった。

#### 比較例 1

高純度酸素のみを2L/分で供給した以外は実施例 1 と同様の方法でオゾン発生を行ったところ、運転初期には発生するオゾン濃度は82,000ppmであったが、オゾン濃度は徐々に低下し、1時間後には76,000ppmに低下し、6時間後には66,000ppmに低下した。そしてその後も発生するオゾン濃度は回復しなかった。

#### 比較例 2

高純度窒素に代えてアルゴンを10mL/分および30mL/分で添加した以外は実施例 1 と同様にオゾン発生を行った

6

ところ発生するオゾン濃度はそれぞれ68,400ppmおよび68,600ppmであった。

#### 比較例 3

高純度窒素に代えてヘリウムを30mL/分および80mL/分で添加した以外は実施例 1 と同様にオゾン発生を行ったところ発生するオゾン濃度はそれぞれ69,000ppmおよび69,900ppmであった。

#### （発明の効果）

以上詳述したように、本発明のオゾン発生方法によれば、半導体の製造工程で使用されている高純度酸素を原料として高濃度のオゾンを安定に製造することが可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

第 1 図は、横軸は高純度酸素に混合する窒素の容量（ppm単位）を示し、縦軸には発生するオゾン濃度を（10,000ppm単位）を示す。

【第 1 図】

